



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 26 829 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 4/06

C 08 F 34/00

C 08 F 34/02

C 08 F 34/04

C 08 F 30/08

(21) Aktenzeichen: 197 26 829.3

(22) Anmeldetag: 24. 6. 97

(43) Offenlegungstag: 7. 1. 99

(71) Anmelder:

Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,
66123 Saarbrücken, DE

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

(72) Erfinder:

Geiter, Elisabeth, 66117 Saarbrücken, DE; Schmidt,
Helmut, 66130 Saarbrücken, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verwendung von nanoskaligen Metallocid-Teilchen als Polymerisationskatalysatoren

(57) Beschrieben wird die Verwendung von nanoskaligen Metallocid-Teilchen als Katalysatoren für die thermische und/oder photochemische Polymerisation von Spezies, die über mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und/oder mindestens einen einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring verfügen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Polymerisationskatalysatoren. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Katalysatoren, die die herkömmlichen Katalysatoren für die thermische und photochemische Polymerisation von (z. B. radikalisch) polymerisierbaren Spezies wie beispielsweise Peroxide, Azo-Verbindungen und die herkömmlichen UV-Polymerisationsinitiatoren ersetzen können. Hierdurch ist es möglich, anorganisch-organische Kompositmaterialien herzustellen, die ein organisches Netzwerk enthalten bzw. daran bestehen, das keinerlei von den herkömmlichen Polymerisationsinitiatoren stammende Rückstände enthält.

Es ist bereits bekannt, z. B. Silicium-haltige Polykondensate oder Heteropolykondensate, in denen beispielsweise eine Epoxygruppe oder eine Methacrylgruppe kovalent an ein Siliciumatom gebunden vorliegt, in Anwesenheit von thermisch oder photochemisch wirkenden Katalysatoren mit Hilfe dieser funktionellen organischen Gruppe zu vernetzen. Des Weiteren ist bekannt, daß unter Verwendung von homogen in einer anorganisch-organischen Matrix dispergierten nanoskaligen Füllstoffen transparente Formkörper und Be- schichtungen hergestellt werden können.

Erfindungsgemäß wurde demgegenüber überraschend gefunden, daß es möglich ist, eine Polymerisation bzw. Vernetzung mit Hilfe bestimmter polymerisierbarer Gruppierungen auch ohne die oben erwähnten herkömmlichen Katalysatoren zu bewirken, wenn man nanoskalige Teilchen (im folgenden auch als Nanopartikel bezeichnet) aus bestimmten Stoffen mit den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies, die diese polymerisierbaren Gruppierungen aufweisen, mischt (z. B. darin dispergiert) und das resultierende Gemisch thermisch behandelt und/oder (mit UV-Licht) bestrahlt. Dadurch wird es z. B. möglich, die Polymerisation von Spezies (Monomeren, Oligomeren und Polymeren einschließlich Polykondensaten), die über (Meth)acrylat-Gruppierungen verfügen, und die Polyaddition von Spezies, die über einen Epoxid-Ring verfügen, in alleiniger Anwesenheit dieses Nanopartikel als Katalysatoren thermisch und/oder photochemisch zu bewirken. Vermutlich beruht die katalytische Wirkung dieser Nanopartikel vor allem auf der Anwesenheit (einer Vielzahl) von Lewis-Säure- bzw. Lewis-Base-Zentren auf deren Oberfläche.

Es ist zwar bekannt, daß z. B. Aluminiumalkyle nach dem Ziegler-Natta-Verfahren Polymerisationsreaktionen von Doppelbindungen katalysieren, ähnliche katalytische Effekte von Partikeln sind bisher jedoch nicht bekannt.

Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur thermischen und/oder photochemischen Polymerisation bzw. Vernetzung von Spezies (Monomeren, Oligomeren und Polymeren einschließlich Polykondensaten) mit mindestens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bzw. mindestens einem einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring, der vorzugsweise mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel als Ringatom enthält, bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als (vorzugsweise alleiniger) thermischer und/oder photochemischer Polymerisationskatalysator nanoskalige Teilchen von mindestens einem Metalloxid (einschließlich Mischoxiden von Metallen) eingesetzt werden.

Durch dieses Verfahren lassen sich z. B. (hochtransparente) Formkörper und Schichten für insbesondere optische Zwecke herstellen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung liegen u. a.

darin, daß bedingt dadurch, daß auf die herkömmlichen Polymerisations- bzw. Polyadditions-Katalysatoren verzichtet werden kann, keine entsprechenden Zersetzungprodukte im fertigen Polymerisat (z. B. Formkörper oder Schicht) vorliegen und daß die erfundungsgemäß verwendeten Polymerisationskatalysatoren keiner Inhibition durch Sauerstoff unterliegen, was bei vielen der herkömmlicherweise verwendeten (insbesondere UV-)Initiatoren ein großes Problem darstellt.

10 Im folgenden soll das erfundungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

Bei den zu polymerisierenden bzw. zu vernetzenden Spezies kann es sich sowohl um rein organische Spezies als auch um gemischt anorganisch-organische Spezies handeln.

15 Unter "organischen Spezies" werden in der vorliegenden Beschreibung und den anhängenden Ansprüchen Spezies verstanden, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff als zwingende Komponenten gegebenenfalls nur noch Elemente aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen (d. h. Fluor, Chlor, Brom und Iod) enthalten. Demgegenüber sind "anorganisch-organische Spezies" solche die neben den soeben genannten Elementen noch weitere Elemente enthalten können, insbesondere und vorzugsweise Silicium, aber auch andere Elemente wie beispielsweise Metalle wie Aluminium, Titan und Zirkonium (vorzugsweise zusätzlich zu Silicium).

Bevorzugte anorganisch-organische Spezies sind erfundungsgemäß (monomere) hydrolysierbare Silicium-Verbindungen, die neben einer oder mehreren hydrolysierbaren

30 Gruppen (z. B. Alkoxygruppen) mindestens einen nichthydrolysierbaren Rest aufweisen, der über eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung (vorzugsweise Doppelbindung) oder über einen einer Ringöffnungspolymerisation (Polyaddition) zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring (vorzugsweise Epoxid-Ring) verfügt sowie von diesen monomeren Silanen abgeleitete Vorkondensate (Oligomere) und Polykondensate. Bei diesen Vorkondensaten bzw. Polykondensaten kann es sich wiederum um solche handeln, die abgeleitet sind von einem oder mehreren der

40 soeben beschriebenen hydrolysierbaren Silane mit polymerisierbarer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichem Ring sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren anderen hydrolysierbaren Silanen (ohne die soeben erwähnten Gruppen) und einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen anderer Elemente, die mit den hydrolysierbaren Silanen cokondensierbar sind, wie beispielsweise solchen von Aluminium, Titan und Zirkonium. Bevorzugt sind derartige Vorkondensate und Polykondensate jedoch ausschließlich

45 von hydrolysierbaren Silanen abgeleitet.

Bei den hydrolysierbaren Silanen mit polymerisierbarer Gruppe (im folgenden soll der Ausdruck "polymerisierbare Gruppe" neben polymersierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen auch einer Ringöffnungspolymerisation zugängliche kohlenstoffhaltige Ringe umfassen) handelt es sich bevorzugt um Verbindungen, die über 2 oder 3, vorzugsweise 3 hydrolysierbare Reste und 1 oder 2, vorzugsweise einem nicht-hydrolysierbaren Rest mit polymerisierbarer Gruppierung (vorzugsweise (Meth)acrylat-Gruppierung oder Epoxid-Ring) verfügen. Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4} -Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_{6-10} -Aryloxy wie beispielsweise

55 Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C_{1-4} Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkyloxycarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Die polymerisierbaren Gruppen sind vorzugsweise in Form einer Gruppierung R-O-(CH₂)_n-Si, wobei R die die polymerisierbare Gruppe umfassende Gruppierung darstellt und n einen Wert von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, aufweist, mit dem Siliciumatom verbunden. Eine besonders bevorzugte Verbindungsgruppe zwischen R und Si ist die Oxypropylgruppe.

Erfundungsgemäß besonders bevorzugte hydrolysierbare Silicium-Verbindungen mit polymerisierbarer Gruppe sind diejenigen der allgemeinen Formel



worin die Gruppen X, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise identisch), für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C₁₋₄-Alkoxy und insbesondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R' einen Glycidyloxy-C₁₋₆-alkylen-oder Methacryloxy-C₁₋₆-alkylen-Rest darstellt.

In der obigen Formel können auch ein oder zwei Reste X, vorzugsweise ein Rest X, durch einen nicht-hydrolysierbaren Rest ohne polymerisierbare Gruppe ersetzt sein, wie z. B. eine Alkyl- oder Arylgruppe wie beispielsweise Methyl, Ethyl und Phenyl.

Weitere Beispiele für hydrolysierbare Silane mit polymerisierbarer Gruppe sind z. B. solche, die eine direkt an das Silicium gebundene Vinyl- oder Allylgruppe aufweisen.

Konkrete Beispiele für erfundungsgemäß als zu polymerisierende bzw. zu vernetzende Spezies (bzw. als Ausgangsmaterial dafür) einzusetzende hydrolysierbare Silane (gegebenenfalls in Form von Vorkondensaten bzw. Polykondensaten) sind 3-Glycidyloxypropyltrimethoxy-silan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylethoxydimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldichlorsilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan und 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan.

Unter den rein organischen Spezies, die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren polymerisiert werden können, werden diejenigen bevorzugt, die über mindestens eine polymerisierbare (und vorzugsweise durch mindestens eine darin befindliche elektronenabziehende Gruppe aktivierte) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder über mindestens einen einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N und mit 3 oder 4 Ringgliedern (insbesondere Oxiran-, Aziridin- und Oxetan-Ring) verfügen. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind von Acrylsäure und Methacrylsäure abgeleitete Verbindungen wie beispielsweise die Säuren selbst, (Meth)acrylnitril, Ester (vorzugsweise C₁₋₄-Alkylester), Amide und Anhydride dieser Säuren, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Vinylacetat, Vinylchlorid, Crotonssäure und deren Derivate (z. B. Ester und Amide), Styrol und dessen Derivate (insbesondere solche mit elektronenabziehenden Gruppen am aromatischen Ring, wie beispielsweise Chlorstyrol), Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Aziridin und Oxetan und diesen Ringverbindungen entsprechende Gruppierungen enthaltende Verbindungen.

Selbstverständlich können erfundungsgemäß auch andere Ring-Verbindungen polymerisiert bzw. polyaddiert werden, z. B. Lactame wie ε-Caprolactam.

Bei den erfundungsgemäß eingesetzten Katalysatoren handelt es sich um Metalloxide, vorzugsweise von (Misch-)Oxiden (einschließlich hydratisierter Formen derselben) von Metallen aus den Hauptgruppen IIIa und IVa sowie den

Nebengruppen Ib, IIb, IVb, Vb und VIb des Periodensystems.

Erfundungsgemäß bevorzugt werden Metalloxide von Aluminium, Zinn, Kupfer, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Vanadium, Niob, Chrom, Molybdän und Wolfram, wobei Oxide von Aluminium, Zinn, Titan und Zirkonium besonders bevorzugt werden.

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei diesen Metalloid-Teilchen und nanoskalige Teilchen. Unter "nanoskaligen Teilchen" werden in der vorliegenden Beschreibung und den an hängenden Ansprüchen Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm, verstanden, wobei eine bevorzugte Teilchengröße im Bereich von 2 bis 50 nm liegt. Selbstverständlich können auch Teilchen mit einer Größe von 1 nm und darunter eingesetzt werden, obwohl diese Teilchen wegen ihrer schlechteren Zugänglichkeit weniger bevorzugt werden.

Die nanoskaligen Teilchen können entweder als solche (z. B. in Pulverform) oder in Form einer (vorzugsweise wäßrigen und/oder alkoholischen) Suspension eingesetzt werden oder aber auch in situ hergestellt werden.

Die nanoskaligen Metalloid-Teilchen können sowohl amorph als auch kristallin sein und weiterhin können sie gegebenenfalls auch einer Oberflächenmodifizierung unterzogen worden sein, beispielsweise durch Umsetzung eines Teiles der an ihrer Oberfläche befindlichen OH-Gruppen mit (vorzugsweise rein organischen) Verbindungen, die neben einer mit diesen OH-Gruppen reaktiven Gruppierung (z. B. Carboxyl-Gruppierung) über eine polymerisierbare Gruppierung verfügen, die mit der polymerisierbaren Gruppierung der zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies identisch ist, so daß die Katalysator-Teilchen nicht nur in dem resultierenden Netzwerk eingeschlossen, sondern sogar über kovalente Bindungen daran gebunden sind. Die Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Teilchen kann z. B. auf die Art und Weise erfolgen, wie sie insbesondere für den Fall von Siliciumdioxid- und Aluminiumoxid-Teilchen bereits ausführlich im Stand der Technik beschrieben ist.

Zur Herstellung der nanoskaligen Teilchen kann z. B. so vorgegangen werden, daß man eine (oder mehrere) hydrolysierbare Metallverbindung(en), wie z. B. ein Salz, einen Komplex oder ein Alkoxid (insbesondere C₁₋₆-Alkoxid, z. B. mit Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy und Butoxyethoxy als Alkoxidgruppe), in alkoholisch/wäßrigen Lösungen hydrolysiert (vorzugsweise bei Raumtemperatur). Die alkoholisch/wäßrigen Lösungen enthalten vorzugsweise C₁₋₆-Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol und/oder Butoxyethanol) und verdünnte anorganische Säuren (z. B. HCl-Lösungen). Das Massenverhältnis von hydrolysierbarer Metallverbindung und Alkohol liegt hierbei vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,25. Der Wassergehalt im Reaktionsgemisch richtet sich nach der Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen in der Metallverbindung und beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppe.

Die nanoskaligen Metalloid-Teilchen, die erfundungsgemäß als Katalysatoren verwendet werden, werden üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von nanoskaligen Teilchen und zu polymerisierenden bzw. zu vernetzenden Spezies, eingesetzt.

Zur Herstellung von Schichten nach dem erfundungsgemäß Verfahren kann man z. B. so vorgehen, daß man den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies das nanoskalige Metalloid z. B. als solches oder in Form einer wie

oben beschrieben hergestellten Suspension zugibt. Zwecks Einstellung der rheologischen Eigenschaften kann der resultierenden Zusammensetzung ein Lösungsmittel zugegeben werden bzw. vorhandenes Lösungsmittel daraus entfernt werden. Insbesondere bei den oben beschriebenen anorganisch-organischen Spezies als zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies werden als zuzuggebende Lösungsmittel vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssige Alkohole, die gegebenenfalls Ethergruppen enthalten können (z. B. Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole und Butoxyethanol), eingesetzt.

Die resultierende Beschichtungszusammensetzung kann auf ein geeignetes Substrat, das gegebenenfalls zwecks Verbesserung der Haftung in üblicher Weise vorbehandelt wurde, durch Standard-Beschichtungsverfahren wie beispielsweise Tauchen, Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprühen und Schleudern aufgetragen werden. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Substrat um ein transparentes Substrat, z. B. aus Glas oder einem transparenten Kunststoff (wie beispielsweise Polymethylmethacrylat).

Gegebenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur (zur teilweisen Entfernung des Lösungsmittels) wird die Härtung (organische Polymerisation bzw. Polyaddition und gegebenenfalls zusätzlich dazu eine weitere Konensation von hydrolysierbaren Silicium-Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten) durchgeführt.

Im Falle von Zusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern werden die flüchtigen Bestandteile (z. B. Hydrosealkohole, Lösungsmittel zur Vordispersierung des teilchenförmigen Materials) zumindest teilweise aus dem Gemisch entfernt (z. B. durch Destillation). Anschließend kann die eingeeigte Mischung beispielsweise in Formen gegossen bzw. eingespritzt werden.

Die organische Polymerisation bzw. Polyaddition der polymerisierbaren Gruppen (z. B. Methacrylatgruppen oder Epoxygruppen) kann in Anwesenheit der erfundungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Metalloxid-Teilchen sowohl thermisch (vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 200°C, insbesondere 90 bis 130°C) erfolgen und/oder durch Bestrahlung (vorzugsweise mit UV-Licht) initiiert werden. Im Falle der photochemischen Polymerisation ist es insbesondere im Falle von anorganisch-organischen Spezies als zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies besonders bevorzugt, nach der photochemischen Polymerisation eine thermische Nachbehandlung bei beispielsweise 90 bis 130°C (d. h. eine thermische Nachkondensation noch vorhandener kondensationsfähiger Gruppen in der anorganisch-organischen Spezies) durchzuführen.

Wie bereits oben erwähnt, eignet sich das erfundungsgemäße Verfahren in besondere zur Herstellung von transparenten Formkörpern und Schichten für optische Zwecke, ist jedoch nicht auf diese Verwendung beschränkt. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß die erfundungsgemäßen Katalysatoren selbstverständlich auch eine Doppelfunktion ausüben können (insbesondere bei Einsatz im oberen Bereich der angegebenen Mengenbereiche), d. h. nicht nur als Katalysator, sondern auch als (gegebenenfalls verstärkender) Füllstoff für die polymerisierte Matrix aus organischer bzw. anorganisch-organischer Spezies fungieren können.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

A. Herstellung von amorphem TiO₂

Zu einem Gemisch aus 76,018 g 2-Propanol, 4,965 g raunder HCl-Lösung (37%-ig) und 1,038 g bidestilliertem

Wasser werden langsam 10,525 g Titantetraisopropanolat (0,037 Mol) getropft. Es entsteht ein klares Reaktionsgemisch, das 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird das Gemisch destillativ auf die Hälfte seines Volumens eingeengt (Wasserbadtemperatur: 40°C, Druck: 150 bis 50 mbar).

B. Verwendung des amorphen TiO₂ zur Polymerisation von GPTS-Vorkondensaten

23,63 g Glycidyloxypropyltrimethoxsilan (GPTS, 0,1 Mol) werden mit 2,70 g 0,1 n HCl versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend setzt man der Reaktionsmischung tropfenweise die wie oben unter Abschnitt A beschrieben hergestellte TiO₂-Suspension zu. Es entsteht ein klares, leicht gelbes Reaktionsgemisch, das weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird.

Anschließend wird das resultierende Kompositmaterial auf Objektträger aus Glas aufgebracht und bei 90 bis 130°C thermisch gehärtet, wodurch transparente Schichten entstehen.

Zur Untersuchung der Epoxid-Vernetzung wurden ¹³C-Festkörper-NMR-Untersuchungen am thermisch gehärteten Material durchgeführt. Die für die Glycidylgruppe (den Epoxy-Ring) typischen Signale bei 44,5 und 51,6 ppm ließen sich bei dieser Untersuchung nicht mehr nachweisen.

Beispiel 2

A. Herstellung von amorphem ZrO₂

Zu einem Gemisch aus 76,022 g 2-Propanol, 4,965 g raunder HCl (37%-ig) und 1,038 g bidestilliertem Wasser werden langsam 14,35 g (0,037 Mol) Zirkontetra-n-propanolat gegeben. Anfänglich ist das Reaktionsgemisch stark eingetrübt, klart aber nach 5-minütigem Rühren bei Raumtemperatur unter starker Wärmeentwicklung auf.

B. Verwendung des amorphen ZrO₂ zur Polymerisation von GPTS-Vorkondensaten

23,63 g GPTS (0,1 Mol) werden mit 2,70 g 0,1 n HCl-Lösung versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend setzt man der Reaktionsmischung tropfenweise die wie oben unter Abschnitt A beschrieben hergestellte ZrO₂-Suspension zu. Es entsteht ein leicht transluzentes, schwach gelbes Reaktionsgemisch, das weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird.

Anschließend wird das resultierende Kompositmaterial auf Glas-Objektträger aufgebracht und bei 90 bis 130°C thermisch gehärtet, wodurch transparente Schichten entstehen.

Wie im Fall von Beispiel 1 ließen sich durch ¹³C-Festkörper-NMR-Untersuchungen am thermisch gehärteten Material keine Signale bei 44,5 und 51,6 ppm mehr nachweisen

Beispiel 3

A. Dispergieren von kristallinem TiO₂

Zu 40 g 0,1 n HCl-Lösung gibt man langsam 4 g (0,05 Mol) kristallinen Anatas. Das Gemisch wird ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine leicht transluzente, schwach gelbe Suspension.

B. Verwendung des kristallinen TiO₂ zur Polymerisation von GPTS-Vorkondensaten

23,63 g GPTS (0,1 Mol) werden mit 2,70 g 0,1 n HCl-Lösung versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend setzt man der Reaktionsmischung tropfenweise die wie oben unter Abschnitt A beschrieben hergestellte Anatas-Suspension zu. Anfänglich entsteht ein klares Reaktionsgemisch, das nach 10 Minuten eintrübt. Durch Zugabe von 1,5 g rauchender HCl klart das Reaktionsgemisch unter starker Wärmeentwicklung auf.

Anschließend wird das resultierende Kompositmaterial auf Glas-Objekträger aufgebracht und bei 90 bis 130°C thermisch gehärtet, wodurch transparente Schichten entstehen, in denen sich durch ¹³C-Festkörper-NMR-Messungen keine Signale bei 44,5 und 51,6 ppm mehr nachweisen lassen.

Beispiel 4

A. Herstellung von amorphem TiO₂

Es wurde wie in Beispiel 1, Abschnitt A, beschrieben vorgenommen, wobei jedoch die destillative Einengung des Gemisches weggelassen wurde.

B. Verwendung des amorphen TiO₂ zur Polymerisation von MPTS-Vorkondensaten

24,83 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS, 0,1 Mol) werden mit 2,70 g 0,1 n HCl-Lösung versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend setzt man der Reaktionsmischung tropfenweise die TiO₂-Suspension aus Abschnitt A zu. Es entsteht ein klares, leicht gelbes Reaktionsgemisch, das weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird.

Anschließend wird das Beschichtungsmaterial auf Glas-Objekträger aufgebracht und in vier Durchläufen mit je 2 m/Min. Bandgeschwindigkeit bei halber Lampenleistung (?) W in einer Bandbestrahlungsanlage der Firma Beltron bestrahlt. Im Zuge dieser Behandlung härten die Flüssigkeitsfilme zu transparenten Schichten aus.

Zur Untersuchung der organischen Polymerisation an der Methacrylatgruppe wurden nach der oben beschriebenen photochemischen Härtung IR-Messungen an beschichteten Silicium-Wafern durchgeführt.

Die Signalfäche für die C=C-Bindung (unter Verwendung der unveränderlichen Signalfäche der C=O-Bindung als Referenz) nahm von 11,66 Skalenteilen vor der Bestrahlung auf 4,2 Skalenteile nach der Bestrahlung ab.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 4 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß statt der photochemischen Polymerisation das auf Objekträger aufgebrachte Beschichtungsmaterial 2 Stunden bei 100°C thermisch behandelt wird. Im Zuge dieser Behandlung härtet das flüssige Kompositmaterial zu transparenten Schichten aus.

Bei der in Beispiel 4 beschriebenen IR-Untersuchung nahm die Signalfäche für die C=C-Bindung von 11,66 Skalenteilen vor der thermischen Härtung auf 7,9 Skalenteile nach der thermischen Härtung ab.

A. Herstellung von amorphem ZrO₂

Zu einem Gemisch aus 150,0 g 2-Propanol und 4,965 g rauchender HCl (37%-ig) werden langsam 20,0 g (0,026

Mol) Zirkoniumtetraisopropanat getropft. Es entsteht ein klares Reaktionsgemisch, das ca. 15 bis 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird.

5 B. Verwendung des amorphen ZrO₂ zur Polymerisation von MPTS-Vorkondensaten

Zu dem unter A beschriebenen Gemisch gibt man 11,03 g (0,022 Mol) MPTS, worauf die Reaktionslösung 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Dann gibt man zu dem Gemisch eine Wasser/Isopropanol-Mischung (2,25 g bidestilliertes Wasser und 20 g Isopropanol). Es entsteht ein klares Reaktionsgemisch, das unter Röhren 1 Stunde bei 100°C erwärmt wird. Danach wird das Reaktionsgemisch 15 destillativ auf ca. 1/6 seines Volumens eingeengt. Es entsteht ein leicht transluzentes, gelbliches Sol.

Anschließend wird das Beschichtungsmaterial auf Glas-Objekträger aufgebracht und in zwei Durchläufen mit je 2 m/Min. Bandgeschwindigkeit bei halber Lampenleistung 20 in einer Bestrahlungsanlage der Firma Beltron bestrahlt. Im Zuge dieser Behandlung härten die Flüssigkeitsfilme zu transparenten Schichten aus.

Zur Untersuchung der organischen Polymerisation wurde die wie oben in Beispiel 4 beschriebene IR-Messung durchgeführt. Als Ergebnis nahm die Signalfäche für die C=C-Bindung von 15,67 Skalenteilen vor der Bestrahlung auf 6,5 Skalenteile nach der Bestrahlung ab.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch wurde statt der photochemischen Polymerisation eine thermische Polymerisation bei 100°C (2 Stunden) durchgeführt. Im Zuge dieser Behandlung härtete das flüssige Kompositmaterial zu transparenten Schichten aus. Bei der IR-Untersuchung nahm die Signalfäche für die C=C-Bindung von 15,67 Skalenteilen auf 12,5 Skalenteile nach der thermischen Behandlung ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen und/oder photochemischen Polymerisation bzw. Vernetzung von Spezies mit mindestens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als thermischer und/oder photochemischer Polymerisationskatalysator nanoskalige Teilchen von mindestens einem Metalloxid eingesetzt werden.

2. Verfahren zur thermischen und/oder photochemischen Polymerisation bzw. Vernetzung von Spezies mit mindestens einem Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring, der vorzugsweise mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel als Ringatom enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als thermischer und/oder photochemischer Polymerisationskatalysator nanoskalige Teilchen von mindestens einem Metalloxid eingesetzt werden.

3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies um Monomere, Oligomere bzw. Polymere handelt, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff sowie gegebenenfalls einem oder mehreren von Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen aufgebaut sind.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies um Mono-

mere, Oligomere bzw. Polymere handelt, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff sowie gegebenenfalls einem oder mehreren von Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen von Si sowie gegebenenfalls mindestens einem Element aus der Gruppe Al, Ti und Zr aufgebaut werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu polymerisierende bzw. vernetzende Spezies über mindestens ein Si-Atom verfügt, an das über eine Si-G-Bindung eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehr Fachbindung und/oder ein einer Ringöffnungspolymerisation zugänglicher kohlenstoffhaltiger Ring geknüpft ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehr Fachbindung um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung um eine Doppelbindung einer (Meth)-acryl-Gruppierung handelt.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen Ring um einen Ring mit 3 oder 4 Ringgliedern, vorzugsweise einen Oxiran-, Oxetan- oder Aziridin-Ring, handelt.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen Ring um einen Lactam-Ring mit vorzugsweise 5 bis 7 Ringgliedern handelt.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid von mindestens einem Metall aus den Hauptgruppen IIIa und IVa und den Nebengruppen Ib, IIb, IVb, Vb und VIb abgeleitet ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus mindestens einem von Al, Sn, Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo und W, insbesondere Al, Sn, Ti und Zr, ausgewählt ist.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies zugegeben werden.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen in situ erzeugt werden, vorzugsweise durch Hydrolyse und Kondensation entsprechender Ausgangsverbindungen.

14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm, aufweisen.

15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nanoskaligen Teilchen und der zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies, eingesetzt werden.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen als alleinige Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, in welchem Formkörper oder Schichten, die vor-

zugsweise transparent sind, hergestellt werden.

18. Formkörper oder Schichten, insbesondere für optische Zwecke, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17.

19. Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Katalysatoren für die thermische oder photochemische Polymerisation von Spezies, die über mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehr Fachbindung und/oder mindestens einen einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring verfügen.